

(11)Publication number : 2002-056573

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
 B41M 5/26
 // C09B 11/02
 C09B 11/26
 C09B 11/28
 C09B 67/20

(21)Application number : 2000-245365

(71)Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD
 YAMAMOTO CHEM INC

(22)Date of filing : 11.08.2000

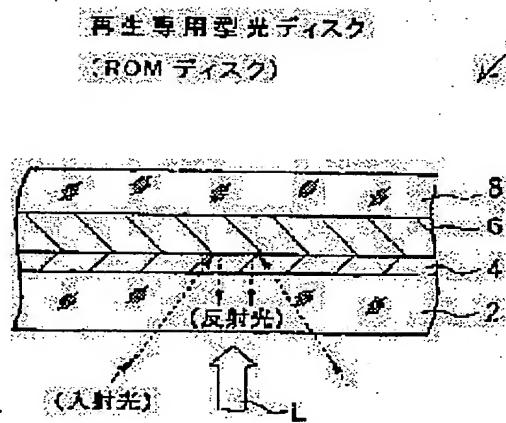
(72)Inventor : TSUJITA KOJI
 UENO ICHIRO
 HATAKEYAMA MASARU
 SAWANO BUNJI
 KUMAGAI YOJIRO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium having a mask layer using a thermochromic material which shows absorption at the wavelength in the order of 400 nm to respond the next-generation blue-violet semiconductor laser or blue laser, which reversibly changes its transmittance for light at the wavelength of the irradiating light with temperature and which is composed of two components of an electron donating chromogenic compound and an electron accepting developer.

SOLUTION: Higher density in the next-generation optical disk which uses a blue-violet semiconductor laser is made possible by using an electron donating chromogenic compound showing absorption in the wavelength region of the blue-violet semiconductor laser for a mask layer 4.



* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

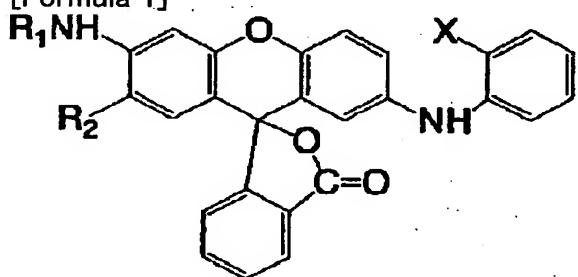
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A minute pit sequence in which optical read-out is possible or a concave groove, and a

convex land on a light transmittance state board formed by turns, It has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, Rather than a spot diameter of said optical beam which enters into said mask layer, a spot diameter of an optical beam which carries out record reproduction of the information through said mask layer, and penetrates said mask layer using light transmittance change of said mask layer is the optical recording medium reduced substantially, and said mask layer, In that to which light transmittance used as the main ingredients at least thermochromic material which changes reversibly by two ingredients, an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer, An optical recording medium containing at least one sort in a fluoran compound expressed with a following general formula (1) as said electron-donating coloring compound.

[Formula 1]

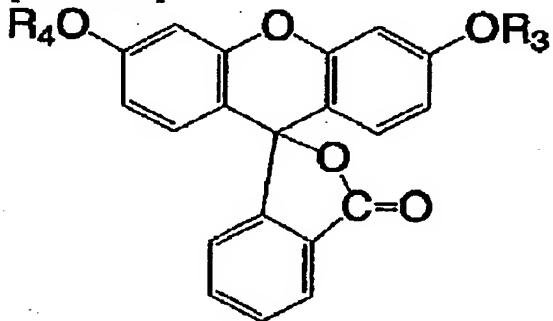


(1)

(R₁ shows an alkyl group, a cyclohexyl group, and a tetrahydrofurfuryl group among a formula, R₂ shows a hydrogen atom or a methyl group, and X shows a hydrogen atom or a halogen atom.)

[Claim 2]A minute pit sequence in which optical read-out is possible or a concave groove, and a convex land on a light transmittance state board formed by turns, It has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, Rather than a spot diameter of said optical beam which enters into said mask layer, a spot diameter of an optical beam which carries out record reproduction of the information through said mask layer, and penetrates said mask layer using light transmittance change of said mask layer is the optical recording medium reduced substantially, and said mask layer, In that to which light transmittance used as the main ingredients at least thermochromic material which changes reversibly by two ingredients, an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer, An optical recording medium containing at least one sort in a fluoran compound expressed with a following general formula (2) as said electron-donating coloring compound.

[Formula 2]



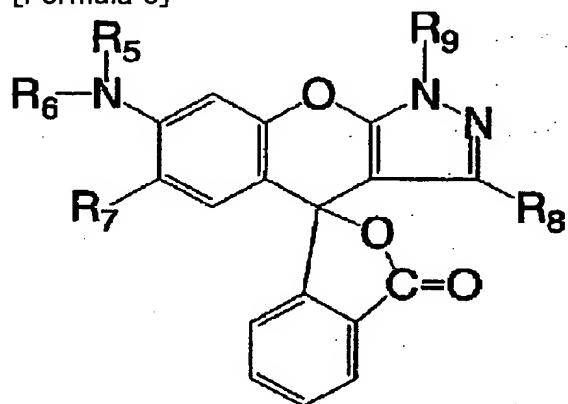
(2)

(R₃ and R₄ show an alkyl group or a cycloalkyl group independently respectively among a formula.)

[Claim 3]A minute pit sequence in which optical read-out is possible or a concave groove, and a convex land on a light transmittance state board formed by turns, It has a mask layer from which

light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, Rather than a spot diameter of said optical beam which enters into said mask layer, a spot diameter of an optical beam which carries out record reproduction of the information through said mask layer, and penetrates said mask layer using light transmittance change of said mask layer is the optical recording medium reduced substantially, and said mask layer, In that to which light transmittance used as the main ingredients at least thermochromic material which changes reversibly by two ingredients, an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer, An optical recording medium containing at least one sort in a KUROMENO pyrazole compound expressed with a following general formula (3) as said electron-donating coloring compound.

[Formula 3]

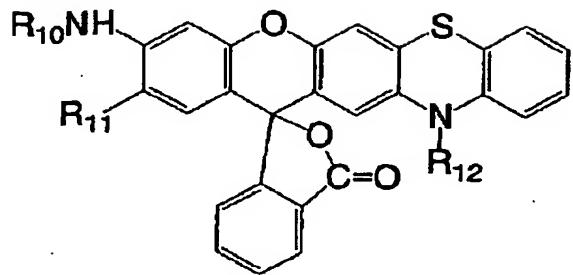


(3)

the inside of a formula, R₅, and R₆ — each — independent — a hydrogen atom and an alkyl group. Or a cycloalkyl group, a tetrahydrofurfuryl group, an alkoxyalkyl group, substitution, unsubstituted benzyl, substitution, or an unsubstituted phenyl group may be shown, and R₅ and R₆ may form heterocycle with a nitrogen atom connected and combined. R₇ shows a hydrogen atom or an alkyl group, R₈ shows a hydrogen atom, an alkyl group, and a halogen atom, and R₉ shows a hydrogen atom, an alkyl group, substitution or unsubstituted benzyl, substitution, an unsubstituted phenyl group, or a halogen atom.

[Claim 4] A minute pit sequence in which optical read-out is possible or a concave groove, and a convex land on a light transmittance state board formed by turns, It has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, Rather than a spot diameter of said optical beam which enters into said mask layer, a spot diameter of an optical beam which carries out record reproduction of the information through said mask layer, and penetrates said mask layer using light transmittance change of said mask layer is the optical recording medium reduced substantially, and said mask layer, In that to which light transmittance used as the main ingredients at least thermochromic material which changes reversibly by two ingredients, an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer, An optical recording medium containing at least one sort in a fluoran compound expressed with a following general formula (4) as said electron-donating coloring compound.

[Formula 4]

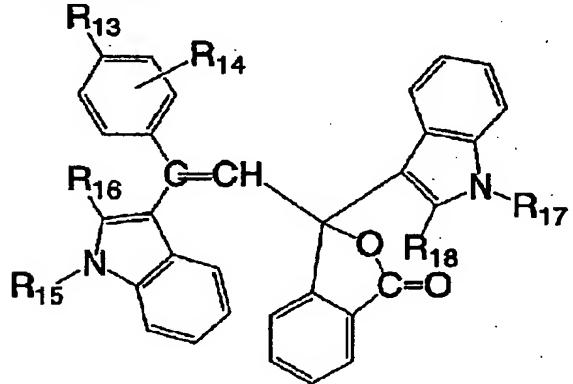


(4)

the inside of a formula, and R₁₀ -- an alkyl group, a cycloalkyl group, and a tetrahydrofurfuryl group. An alkoxyalkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group is shown, R₁₁ shows a hydrogen atom or an alkyl group, and R₁₂ shows a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group.

[Claim 5] A minute pit sequence in which optical read-out is possible or a concave groove, and a convex land on a light transmittance state board formed by turns, It has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, Rather than a spot diameter of said optical beam which enters into said mask layer, a spot diameter of an optical beam which carries out record reproduction of the information through said mask layer, and penetrates said mask layer using light transmittance change of said mask layer is the optical recording medium reduced substantially, and said mask layer, In that to which light transmittance used as the main ingredients at least thermochromic material which changes reversibly by two ingredients, an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer, An optical recording medium containing at least one sort in a phthalide compound expressed with a following general formula (5) as said electron-donating coloring compound.

[Formula 5]



(5)

R₁₃ and R₁₄ -- each -- independent -- a hydrogen atom and an alkyl group. An alkoxy group, an alkyl sulphydryl group, substitution, an unsubstituted phenyl group, or a halogen atom is shown, and R₁₅, R₁₆, R₁₇, and R₁₈ show an alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group independently respectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About high density recording and/or the optical recording medium to reproduce, especially this invention makes small the effective spot system of an irradiation laser beam using the light transmittance variable medium from which light transmittance changes with temperature changes etc., and relates information to high density recording and/or the optical recording medium to reproduce.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an optical recording medium, although CD, CD-ROM, DVD, etc. are put in practical use, to make storage density still higher and to record mass data on the disk of one sheet is desired. As a method of carrying out record reproduction of the information optically with high density according to this request, the following five method ** - ** are proposed. ** Shorten a laser wavelength. ** Enlarge NA (numerical aperture) of the object lens which condenses to an optical disc. ** Make into a multilayer the layer which records information. ** Change wavelength and record on multiplex. ** Form a mask layer and make a light spot diameter small substantially. The "record reproduction" as used in the field of this application shall mean each of recording, reproducing, and reproducing, recording.

[0003] Since the optical disc can form a recording mark smaller than a light spot diameter by controlling the laser light power at the time of record, there is no principle maximum community in improvement in density at the time of record. However, when a laser beam is extracted with an object lens, a light spot diameter has the full limits that it cannot extract, below in a certain constant value, and it is dependent on how the densification of an optical disc makes playback laser spot small. The repetition wavelength (recording wavelength) of the recording mark of a reproduction limit is given by $\lambda/2NA$. Here, λ is the wavelength of light and NA is a numerical aperture of an object lens. In order to identify the recording mark of a shorter recording wavelength and to reproduce, it turns out that what is necessary is to reproduce with light with the short wavelength λ , or just to use an object lens with the big numerical aperture NA.

[0004] However, the short wavelength formation of the semiconductor laser used for reproduction is not easy for difficulty to build many [and] object lenses with the big numerical aperture NA into an optical disk unit technically. Then, by the rise in heat by the exposure of light, if temperature becomes high, an absorbance will decrease and light transmittance will become high. By what is established for the substance (henceforth a light transmittance variable medium) whose light transmittance an absorbance increases again by a laser beam passing and being cooled, and becomes low in layers in an optical disc. The method said to an optical disc as the disk super resolution which plays record or the information recorded with high density in information with high density is known conventionally. The light intensity distribution of the laser beam used for information storage reproduction usually shows Gaussian distribution, as shown in drawing 4, and temperature distribution also turns into distribution almost near this.

[0005] If it irradiates with such a laser beam on a light transmittance variable medium via an object lens, as shown in drawing 5, the portion C into which the temperature in the irradiation spot 10 rose will serve as a light transmittance state, and what is called a disk super resolution effect that carries out the mask of other portions D in light spot will happen. At this time, the path of the effective spot of the laser beam which penetrates the above-mentioned portion C

becomes small compared with the path of the irradiation spot 10 of an irradiation laser beam. By thus, the thing for which the light transmittance variable medium for which the disk super resolution effect is caused is formed in layers on an optical disc (this light transmittance variable medium layer is hereafter called mask layer). Since the light of only a portion with high light transmittance in the spot of the laser beam with which it irradiates will be passed and the mask of the light of a portion with low light transmittance in irradiation spot will be carried out, the cross talk between adjacent tracks and the intersymbol interference between adjoining pits can be prevented.

[0006]Aiming at densification, research and development in the above-mentioned ** - ** is done, respectively. This invention is related to the optical recording medium as an optical disc which forms the mask layer of ** and makes a light spot diameter small substantially. There is the following literature as a Prior art about the optical disc which forms such a mask layer and makes a spot diameter small substantially.

[0007]JP,5-12673,A JP,5-12715,A JP,5-28498,A JP,5-28535,A JP,5-73961,A JP,8-315419,A

[0008]As an optical disc which laminated the mask layer, it has become, for example like drawing 1. Drawing 1 is an example of an only for [playback with a mask layer] type optical disc, and drawing 2 is an example of a recordable optical disc. Since the optical disc shown in drawing 1 and drawing 2 is mentioned later, explanation here is omitted. Transmissivity is small, when light does not irradiate with a mask layer, or when weak. If light intensity becomes strong, when light is absorbed and temperature goes up, it will change thermally, and as shown in drawing 3, the transmissivity of light will increase, and a mask layer's being optical or the spot diameter which penetrated the mask layer as shown in drawing 5 will become small substantially. In drawing 5, C is a portion which penetrates a mask layer. It becomes possible to carry out record reproduction of the small pit by this.

[0009]As the above-mentioned mask layer, it is required from the exposure of the laser beam of optical recording reproduction that change and restoration of light transmittance should be quick. That is, before light transmittance becomes high during passage of an irradiation laser beam to the rotating optical disc and an irradiation laser beam passes again, it is required for light transmittance to revert. As a light transmittance variable medium with which it is satisfied of such conditions, for example JP,7-182693,A, So that it may be proposed by JP,8-306074,A, JP,11-180043,A, JP,11-185296,A, JP,11-185297,A, and JP,11-185298,A, There are an electron-donating coloring compound and thermochromic material which comprises two ingredients of an electronic receptiveness color developer.

[0010]The above-mentioned two-component system thermochromic material has the character colored, decolorized and discolored by exchange of the electron between an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer. Especially, it is checked that disk super resolution with a fluoran system compound or a phthalide system compound, and the optical recording medium that has the mask layer which combined the bisphenol system color developer as an electronic receptiveness color developer good as an electron-donating coloring compound is shown.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]also in the densification art of optical recording, progress of a semiconductor laser (LD) is remarkable and the leading role is moving to LD whose luminous wavelength currently used for DVD from LD whose luminous wavelength currently used for CD is 780-830 nm is 635-650 nm. The InGaN system blue-purple color semiconductor laser which furthermore has a luminous wavelength in nearly 400 nm these days, and nearly 430-nm SHG laser develop, and begin to be put in practical use, and the high-density optical recording by the short wavelength formation of laser is progressing further.

[0012]In the example currently indicated in the prior patent of an optical recording medium which has a mask layer using the above-mentioned electron-donating coloring compound and the thermochromic material which comprises two ingredients of an electronic receptiveness color developer, it was the material corresponding to the red laser whose wavelength is 630-690 nm in such a background.

[0013]However, it had not corresponded to the blue-purple color semiconductor laser or blue

laser of luminous wavelength the stand of 400 nm which will be adopted as the high-density optical recording medium of the next generation of DVD. This invention is made paying attention to an aforementioned problem, and is a thing.

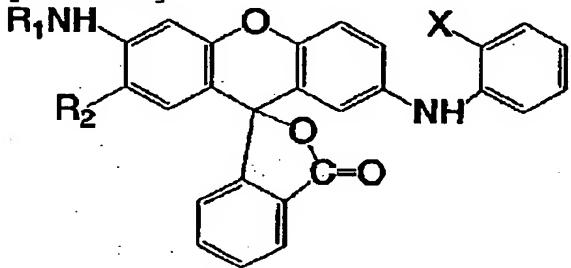
It has absorption on the level of 400 nm that the purpose should correspond to the blue-purple color semiconductor laser and blue laser of **, The light transmittance in the wavelength of the light with which it irradiated is providing the optical recording medium which has a mask layer using the thermochromic material which comprises two ingredients, the electron-donating coloring compound and electronic receptiveness color developer which change with temperature reversibly.

[0014]

[Means for Solving the Problem] As a means for attaining the above-mentioned purpose, this invention, A minute pit sequence in which optical read-out is possible or a concave groove, and a convex land on a light transmittance state board formed by turns, It has a mask layer from which light transmittance changes with the temperature changes by exposure of light, In an optical recording medium which a light spot diameter which carries out record reproduction of the information through a mask layer, and penetrates a mask layer using light transmittance change of this mask layer reduced substantially rather than a light spot diameter which enters into a mask layer, By two ingredients, an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer, said mask layer uses as the main ingredients at least thermochromic material which changes reversibly, and light transmittance as said electron-donating coloring compound, It is going to provide an optical recording medium containing at least one sort in a fluoran compound expressed with a following general formula (1).

[0015]

[Formula 6]



(1)

[0016] (R₁ shows an alkyl group, a cyclohexyl group, and a tetrahydrofurfuryl group among a formula, R₂ shows a hydrogen atom or a methyl group, and X shows a hydrogen atom or a halogen atom.)

[0017] When R₁ is an alkyl group, the thing of the carbon numbers 1-8 is preferred. As an example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, A neopentyl group, n-hexyl group, an isohexyl group, a sec-hexyl group, 2-ethylbutyl group, n-heptyl group, an isoheptyl group, a sec-heptyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. are mentioned.

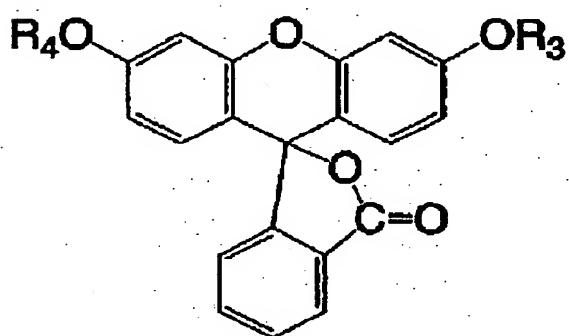
[0018] When X is a halogen atom, chlorine, bromine, fluoride, etc. are mentioned. The following compound is mentioned as an example of an electron donative compound expressed with a general formula (1) here.

[0019] 2-anilino 6-ethylamino fluoran 2-anilino 6-isopropylamino fluoran 2-anilino 6-n-butylamino fluoran 2-anilino 6-isoamylamino fluoran 2-anilino 6-cyclohexylamino fluoran 2-anilino 6-n-Octylaminofluoran 2-. (2-chloroanilino)-6-methylamino fluoran 2-. (2-chloroanilino)-6-ethylamino fluoran 2-. (2-chloroanilino)-6-To iso [n-propylamino fluoran 2-(2-chloroanilino)-6-sec-butylamino fluoran 2-(2-chloroanilino)-6-], PUCHIRU aminofluoran 2-(2-chloroanilino)-6-ethylamino 7-methylfluoran 2-. (2-chloroanilino)-6-tetrahydrofurfuryl aminofluoran 2-(2-

chloroanilino)-6-cyclohexylamino fluoran 2-(2-fluoroanilino)-6-ethylamino fluoran 2-(2-fluoroanilino)-6-n-butylamino fluoran 2 - (two.) - Fluoroanilino-6-n-octylaminofluoran 2-(2-fluoroanilino)-6-tetrahydrofurfuryl aminofluoran. 2-. (2-chloroanilino)-6-ethylamino 7-methylfluoran. 2-(2-chloroanilino)-6-n-propylamino 7-methylfluoran 2-(2-chloroanilino)-6-n-pentylamino 7-methylfluoran 2-. (2-chloroanilino)-6-cyclohexylamino 7-methylfluoran 2-(2-chloroanilino)-6-tetrahydrofurfuryl amino- 7 - Methylfluoran 2-(2-chloroanilino)-6-n-octylamino-7-methylfluoran 2-. (2-fluoroanilino)-6-Ethylamino 7-methylfluoran 2-(2-fluoroanilino)-6-n-butylamino 7-methylfluoran [0020]As a means for attaining the above-mentioned purpose, it is going to provide an optical recording medium, wherein this invention contains at least one sort in the fluoran compound expressed with a following general formula (2).

[0021]

[Formula 7]



(2)

[0022](R₃ and R₄ show an alkyl group or a cycloalkyl group independently respectively among a formula.)

When R₃ and R₄ are alkyl groups, the thing of the carbon numbers 1-8 is preferred respectively.

As an example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, A neopentyl group, n-hexyl group, an isohexyl group, a sec-hexyl group, 2-ethylbutyl group, n-heptyl group, an isoheptyl group, a sec-heptyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. are mentioned.

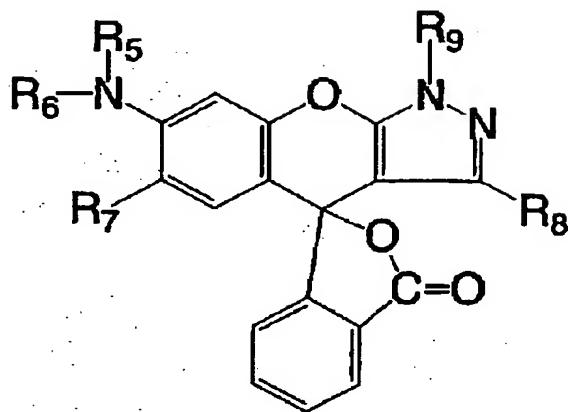
[0023]When R₃ and R₄ are cycloalkyl groups, the thing of the carbon numbers 5-6 is preferred. A cyclopentylic group, a cyclohexyl group, etc. are mentioned as an example.

[0024]The following compound is mentioned as an example of an electron-donating coloring compound expressed with a general formula (2) here.

[0025]A general formula. The (2) example 3,6-dimethoxyfluoran 3,6-diethoxyfluoran 3,6-di-n-propoxyfluoran 3,6-diisopropoxy fluoran 3,6-di-n-butoxyfluoran 3,6-diisobutoxyfluoran 3,6-di-sec-butoxyfluoran 3,6-di-n-pentylfluoran 3,6-diisopentyloxyfluoran 3,6 - To di-n-hexylfluoran 3,6-dicyclohexyl oxyfluoran 3,6-di-n-; PUCHIRU oxyfluoran 3, It is PUCHIRU oxyfluoran 3,6-di-n-octyloxy fluoran 3,6-di-(2-ethylhexyloxy) fluoran to 6-JISO. [0026]As a means for attaining the above-mentioned purpose, it is going to provide an optical recording medium, wherein this invention contains at least one sort in a KUROMENO pyrazole compound expressed with a following general formula (3).

[0027]

[Formula 8]



(3)

[0028] the inside of a formula, R₅, and R₆ -- each -- independent -- a hydrogen atom and an alkyl group. A cycloalkyl group, a tetrahydrofurfuryl group, an alkoxyalkyl group, substitution, unsubstituted benzyl, substitution, or an unsubstituted phenyl group may be shown, and R₅ and R₆ may form heterocycle with the nitrogen atom connected and combined. R₇ shows a hydrogen atom or an alkyl group, R₈ shows a hydrogen atom, an alkyl group, and a halogen atom, and R₉ shows a hydrogen atom, an alkyl group, substitution or unsubstituted benzyl, substitution, an unsubstituted phenyl group, or a halogen atom.

[0029] When R₅ and R₆ are alkyl groups, a thing of the carbon numbers 1-8 is preferred respectively. As an example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, A neopentyl group, n-hexyl group, an isohexyl group, a sec-hexyl group, 2-ethylbutyl group, n-heptyl group, an isoheptyl group, a sec-heptyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. are mentioned.

[0030] When R₅ and R₆ are cycloalkyl groups, a thing of the carbon numbers 5-6 is preferred respectively. A cyclopentyl group, a cyclohexyl group, etc. are mentioned as an example.

[0031] When R₇ is an alkyl group, a thing of the carbon numbers 1-4 is preferred. A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, and a sec-butyl group are mentioned as an example.

[0032] When R₈ is an alkyl group, a thing of the carbon numbers 1-4 is preferred. A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, and a sec-butyl group are mentioned as an example.

[0033] When R₈ is a halogen atom, chlorine, bromine, fluoride, etc. are mentioned.

[0034] When R₉ is an alkyl group, a thing of the carbon numbers 1-8 is preferred. As an example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, A neopentyl group, n-hexyl group, an isohexyl group, a sec-hexyl group, 2-ethylbutyl group, n-heptyl group, an isoheptyl group, a sec-heptyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. are mentioned.

[0035] When R₉ is a halogen atom, chlorine, bromine, fluoride, etc. are mentioned.

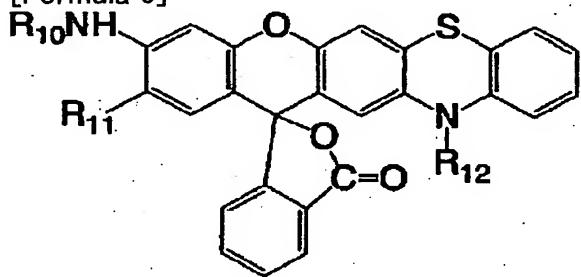
[0036] The following compound is mentioned as an example of an electron-donating coloring compound expressed with a general formula (3) here.

[0037] A general formula. The (3) example spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazoles 4. (H)-1'-lid run]-7-ethylamino 3' - An one spiro [2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run]-7-ethylamino 3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. (H) -- Spiro [-1'-lid run]-7-ethylamino 3-chloro-3'-one] [a 2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run]-1-phenyl-7-ethylamino 3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. The (H)-1'-lid run]-7-ethylamino 1-

phenyl- 3, 6-dimethyl- 3'-one spiro {2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}-1-(4-methylphenyl)-7-ethylamino 3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. (H)-1'-lid run]-1-(4-chlorophenyl)-7-Ethylamino 3-methyl-3'-one spiro {2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4 (H)-1'-lid run}-1-(4-methoxyphenyl)-7-ethylamino 3-methyl-3' - An one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. (H)-1'-lid run]-1-benzyl-7-ethylamino 3-methyl-3' - An one spiro {2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run]-7-n-propoxyamino-3'-one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. (H)-1' - lid run]-7-n-butyldiamino 3-methyl-3'-one spiro {2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}-7-isopentylamino-3-chloro-3'-one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. (H)-1' - Lid run]-1-phenyl-7-cyclohexylamino 3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO[2, 3-C] The pyrazole 4. (H)-1'-lid run]-1-(4-methylphenyl)-7-cyclohexylamino 3-methyl-3' - One spiro n[{2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}-1-(4-chlorophenyl)-7]-octylamino-3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO[2. 3-C] Pyrazole 4(H)-1'-lid run]-1-(4-methoxyphenyl)-7-TE. spiro [TORAHIDORO furfuryl amino-3-methyl-3'-one] {a 2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}-1-benzyl-7-[2-methoxy ethylamino]-3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO [2,3-C] pyrazole 4. (H)-1'-lid run]-1-phenyl-7-anilino 3-methyl-3' - One spiro {2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}-1-phenyl-7-diethylamino 3-methyl-3'-one spiro [KUROMENO[2, 3-C] pyrazole 4(H)-1'-lid run]-7-di-n-butylamino 1-phenyl-3,6-dimethyl-3' -One spiro-1-[{2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}] phenyl-7-pyrrolidino 3,6-dimethyl-3'-one [0038]As a means for attaining the above-mentioned purpose, it is going to provide an optical recording medium, wherein this invention contains at least one sort in a fluoran compound expressed with a following general formula (4).

[0039]

[Formula 9]



(4)

[0040](Among a formula, R₁₀ shows an alkyl group, a cycloalkyl group, a tetrahydrofurfuryl group, an alkoxyalkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group, R₁₁ shows a hydrogen atom or an alkyl group, and R₁₂ shows a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group.)

[0041]When R₁₀ is an alkyl group, the thing of the carbon numbers 1-8 is preferred. As an example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, A neopentyl group, n-hexyl group, an isohexyl group, a sec-hexyl group, 2-ethylbutyl group, n-heptyl group, an isoheptyl group, a sec-heptyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. are mentioned.

[0042]When R₁₀ is an alkoxyalkyl group, the thing of the total carbon numbers 2-6 is preferred. A methoxy ethyl group, methoxy propyl group, methoxy butyl group, and ethoxyethyl group, an ethoxypropyl group, an ethoxybutyl group, n-propoxyethyl group, an isopropoxy ethyl group, n-propoxypropyl group, etc. are mentioned as an example.

[0043]When R₁₁ is an alkyl group, a thing of the carbon numbers 1-4 is preferred. A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, and a sec-butyl group are mentioned as an example.

[0044]a case where R₁₁ is an acyl group -- an acetyl group, a propionyl group, a butyryl group, and an isobutyl group -- it is disclosed and a roil group, an isovaleroyl group, a caproyl group, the

Henin Chill group, benzoyl, etc. are mentioned.

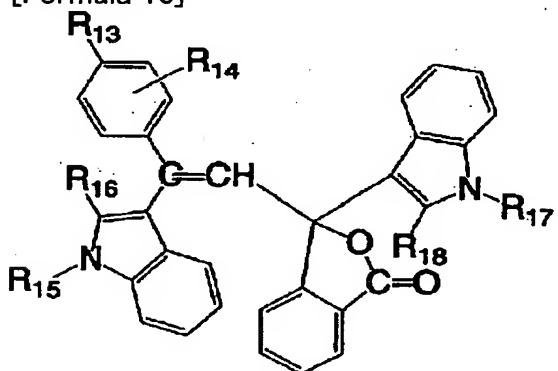
[0045]The following compound is mentioned as an example of an electron-donating coloring compound expressed with a general formula (4) here.

[0046]A general formula. (— four —) — an example — ten — ethylamino — two — methyl — benzo — [— 1,4 —] — CHIAJINO — [— 3,2 — b —] — fluoran — ten — ethylamino — two — ethylbenzo — [— 1,4 —] — CHIAJINO — [— 3,2 — b —] — fluoran — ten — ethylamino — two — n — butyl — benzo — [— one — four —] — CHIAJINO[3. 2-b] fluoran 10-ethylamino 2-isopentylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-ethylamino — 2-acetylbenzo CHIAJINO [[1,4] / 3,2-] [b] fluoran 10-n-butylamino 2-ethylbenzo [1. 4] CHIAJINO[3, 2-b] Fluoran 10-n-butylamino 2-n-octylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-n-butylamino 2 — Acetylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-n-butylamino 2-benzoylbenzo [1, 4] CHIAJINO[3, 2-b] fluoran 10- n-butylamino 2-propionylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-isopentylamino — 2-methylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-isopentylamino-2-ethylbenzo [1. 4] CHIAJINO[3. .2-b] Fluoran 10-cyclohexylamino 2-ethylbenzo [1, 4] CHIAJINO [3, 2-b] Fluoran 10-cyclohexylamino 2-acetylbenzo [1, 4] 3,2-CHIAJINO [b] fluoran 10-tetrahydrofurfuryl amino-2-ethylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-tetrahydrofurfuryl amino-2-isopentylbenzo [1, 4] 3,2-CHIAJINO [b] fluoran 10-tetrahydrofurfuryl amino- 2 — Acetylbenzo [1,4] CHIAJINO-[[3,2-b] fluoran 10] tetrahydrofurfuryl amino-2-benzoylbenzo [1, 4] CHIAJINO [3, 2-b] Fluoran 10-ethylamino 11-methyl-2-methylbenzo [1, 4] 3,2-CHIAJINO [b] fluoran 10-ethylamino 11-methyl-2-ethylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-ethylamino 11-methyl-2-n-butylbenzo [1, 4] CHIAJINO [3, 2-b] Fluoran 10-ethylamino 11-methyl-2-

Acetylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-ethylamino 11-methyl- 2 - Propionylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-] [b] fluoran 10-[2-methoxy ethylamino]-2-ethylbenzo [1, 4] CHIAJINO [3, 2-b] Fluoran 10-[2-ethoxy ethylamino]-11-methyl-2-ethylbenzo [1,4] CHIAJINO [3,2-b] fluoran [0047]As a means for attaining the above-mentioned purpose, it is going to provide an optical recording medium, wherein this invention contains at least one sort in a phthalide compound expressed with a following general formula (5)

[0048]

[30-18] [Formula 10]



(5)

[0049]The following compound is mentioned as an example of an electron-donating coloring compound expressed with a general formula (5) here.

[0050] R_{13} and R_{14} — each — independent — a hydrogen atom and an alkyl group. An alkoxy group, an alkyl sulfhydryl group, substitution, an unsubstituted phenyl group, or a halogen atom is shown, and R_{15} , R_{16} , R_{17} , and R_{18} show an alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group independently respectively.

[0051]When R_{13} and R_{14} are alkyl groups, the thing of the carbon numbers 1–4 is preferred respectively. A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, and a sec-butyl group are mentioned as an example.

[0052] When R_{13} and R_{14} are alkoxy groups, the thing of the carbon numbers 1-4 is preferred respectively. A methoxy group, an ethoxy basis, n-propoxy group, an isopropoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, and a sec-butoxy group are mentioned as an example.

[0053] When R_{13} and R_{14} are alkyl sulphydryl groups, a thing of the carbon numbers 1-4 is preferred respectively. A methylthio group, an ethyl thio group, n-pro RUCHIO group, an isopropanal RUCHIO group, n-butyl thio group, an isobutyl thio group, and a sec-butyl thio group are mentioned as an example.

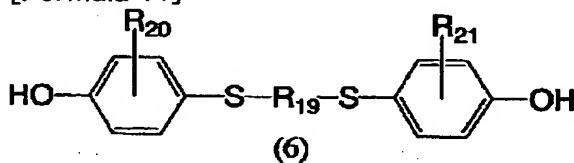
[0054] When R_{13} and R_{14} are halogen atoms, chlorine, bromine, fluoride, etc. are mentioned, respectively.

[0055] When R_{15} , R_{16} , R_{17} , and R_{18} are alkyl groups, a thing of the carbon numbers 1-8 is preferred respectively. As an example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, A neopentyl group, n-hexyl group, an isohexyl group, a sec-hexyl group, 2-ethylbutyl group, n-heptyl group, an isoheptyl group, a sec-heptyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. are mentioned.

[0056] A general formula. Example 3-[1- of (5). (1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (4-methylphenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl) Phthalide 3-[1-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-phenylethylene 2-yl]-3-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl) phthalide 3-[1-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (4-chlorophenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl) Phthalide 3-[1-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-(2,4-dimethylphenyl) ethylene-2-yl]-3-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl) phthalide 3-[1-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (2,4-dichlorophenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl) Phthalide 3-[1-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-(4-methylthio phenyl) ethylene-2-yl]-3-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl). Phthalide 3-[1-. (1-n-octyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (4-methylphenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl) Phthalide 3-[1-(1-ethyl-2-phenylindole 3-yl)-1-phenylethylene 2-yl]-3-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl) phthalide 3-[1-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (4-chlorophenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1,2-dimethyl indole-3-yl) Phthalide 3-[1-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (2,4-dimethylphenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-n-pentyl indole-3-yl) phthalide 3-[1-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-(2) 4-dichlorophenyl ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-phenol indole-3-yl) Phthalide 3-[1-(1-ethyl-2-methylindole 3-yl)-1-(4-methylthio phenyl) ethylene-2-yl]-3-(2-methylindole 3-yl) phthalide 3-. [1-. (1-n-butyl-2-methylindole 3-yl)-1-. (4-methylphenyl) Ethylene-2-yl]-3-. (1-ethyl-2-methylindole 3-yl) Phthalide 3-[1-(1-n-butyl-2-methylindole 3-yl)-1-(4-methoxyphenyl) ethylene-2-yl]-3-(1-n-butyl-2-methylindole 3-yl) phthalide [0057] As an electronic receptiveness color developer which forms a mask layer combining the above-mentioned electron-donating coloring compound, although there is no restriction in particular, it is preferred to contain at least one sort in a bisphenol system compound expressed with a following general formula (6).

[0058]

[Formula 11]



[0059] (R_{19} shows the alkylene group containing 1-5 ether bonds among a formula, and R_{20} and R_{21} show a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, or a halogen atom independently respectively.)

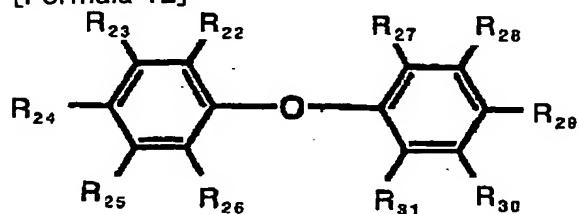
[0060] R_{19} has a preferred alkylene group of the carbon numbers 1-4. When R_{20} and R_{21} are alkyl groups, the carbon numbers 1-4 are preferred respectively. When R_{20} and R_{21} are halogen atoms, chlorine, bromine, fluoride, etc. are mentioned, respectively.

[0061] As an electronic receptiveness color developer which forms a mask layer combining the

above-mentioned electron-donating coloring compound, the compound expressed with following general formula (7) – (10) is preferred.

[0062]

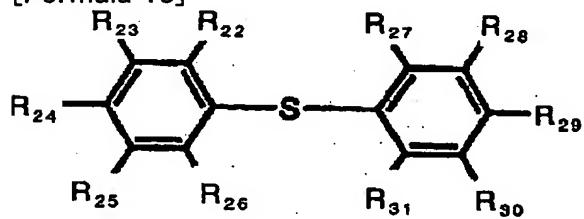
[Formula 12]



一般式 (7)

[0063]

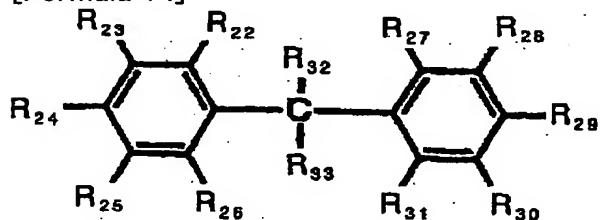
[Formula 13]



一般式 (8)

[0064]

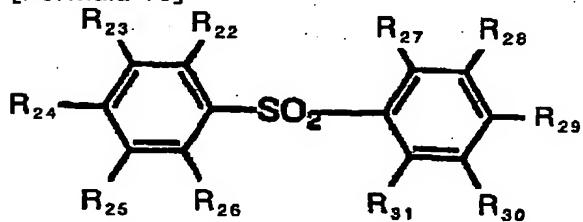
[Formula 14]



一般式 (9)

[0065]

[Formula 15]



一般式 (10)

[0066] (R₂₂ – R₃₁ show a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkenyl group, or an alkoxy group among each formula.) However, at least one of R₂₂ – the R₃₁ is a hydroxyl group.

R₃₂ and R₃₃ show a hydrogen atom, an alkyl group, or a trifluoromethyl group.

[0067] Here, the following compound is raised as an example of an electronic receptiveness color developer expressed with general formula (7) – (10).

[0068]< general formula. (Seven) example >4,4'-dihydroxydiphenyl ether 4-hydroxydiphenyl ether 2,4,3' - Trihydroxy 6-methyldiphenyl ether 3,4-dihydroxy-5-methyldiphenyl ether 2,4-dihydroxy-2', 6-dimethyldiphenyl ether 2,4-dihydroxy-3',6-dimethyldiphenyl ether 2,4-dihydroxy-4',6-dimethyldiphenyl ether [0069]< general formula. (Eight) example > screws. (4-hydroxyphenyl) A sulfide screw. (4-hydroxy-3-methylphenyl) Sulfide bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)sulfide 2,3',4,4'-tetrahydro KISHIJIFENIRU sulfide bis(4-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)sulfide [0070]< general formula. (Nine) example >2,2-screws. (4-hydroxyphenyl) A propane 1,1-screw. (4-hydroxyphenyl) An ethanescrew. (4-dihydroxyphenyl) A methane 2,2-screw. (4-hydroxy-3-methylphenyl) A propane 1,1-screw. (4-hydroxyphenyl) Propane 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylpentane [0071]< general formula. (Ten) example > screws. (4-hydroxy-3-methylphenyl) A sulfone screw. (3-allyl-4-hydroxyphenyl) A sulfone 3,4',5-trihydroxy diphenylsulfone bis(4-hydroxyphenyl)sulfone 2,4'-dihydroxy diphenylsulfone 3,4-dihydroxy-4'-methyl diphenylsulfone screw. (4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) Sulfone 2,5-dihydroxy-4'-methyl diphenylsulfone 2,4-dihydroxy-2',4'-dimethyl diphenylsulfone [0072]

[Embodiment of the Invention]The desirable embodiment of the optical recording medium of this invention which has a mask layer which consists of thermochromic material constituted with reference to drawings considering the electronic receptiveness color developer and the electron-donating coloring compound as the main ingredients hereafter is described. That is, especially as shape of the optical recording medium of this invention, it may not be limited, and the thing of various gestalten, such as a disk, a card, and a tape, may be used, for example, and the function may also be what kind of things, such as an only for [playback] type, added type of a postscript, or an erasable type.

[0073]As an example, the structure of the optical disc which has spread widely as an optical recording medium was shown in drawing 1 and drawing 2. Drawing 1 shows the only for [playback] type optical disc (ROM disk) 1, and drawing 2 shows the recordable type optical disc (RAM disk) 11. The light transmittance state board 2 with which the pit (graphic display abbreviation) which the only for [playback] type optical disc 1 can read [optical] was formed in drawing 1, The mask layer 4 and the reflection film 6 which consists of aluminum etc., for example which make small the effective spot diameter of the laser beam irradiated from the lower part of this substrate 2 by the masking effect mentioned above, and the protection film layer 8 which consists of UV curing resin etc. serve as lamination laminated by this order.

[0074]On the other hand in drawing 2, the recordable type optical disc 11, The concave groove of a graphic display abbreviation, and the light transmittance state board 12 with which the convex land was formed in concentric circle shape or spiral shape by turns, The same mask layer 4 as the above, and the recording layer 6E which consisted of a substance in which optical record reproduction is possible, and laminated the dielectric film 6A, the phase change material film 6B, the dielectric film 6C, and the aluminum reflection film 6D, While the same protection film layer 8 as the above is laminated and constituted by this order, it is both-sides type which pasted the protection film layer side together with adhesives with this composition at the upper and lower sides. Of course, it may be the composition only by the side of one side. The optical discs 1 and 11 shown in drawing 1 and drawing 2 are all the fragmentary sectional views of the radial direction of a reflection type optical disc. It may be a light transmission type which is not provided with the reflection films 6 and 6D, and the thermal break, the enhanced layer, or the dielectric layer may be provided further.

[0075]As the light transmittance state boards 2 and 12, light transmittance state polymer materials, such as thermosetting resin, such as thermoplastics, such as glass, polycarbonate, amorphous polyolefine, and polymethylmethacrylate, or an epoxy resin, or a photo-setting resin, etc. can be used.

[0076]The mask layer 4 consists of thermochromic material which was mentioned above and which makes a constituent an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer. It is desirable still more preferred to consider it as the range of electron-donating coloring compound:electronic receptiveness color developer =1:0.5 - 1:50, and the mixing ratio (wt. ratio) of this thermochromic material is 1:1-1:5, for example. It is desirable

still more preferred to consider it as the range of 50–5000 nm, and the thickness of the mask layer 4 is 200–2000 nm.

[0077] The above-mentioned mask layer 4 can use for and form a spin coat method, a dipping method, an atomizing process, a vacuum deposition method, etc. on a substrate. Especially, if it takes into consideration forming the mask layer 4 of uniform thickness on an irregular optical disk substrate, especially as a formation method, the vacuum deposition method excellent in thickness control nature is preferred.

[0078] The reflection films 6 and 6D can form metal and alloys, such as aluminum, silver, gold, chromium, and nickel, by forming membranes by vacuum deposition method, sputtering process, etc.

[0079]. As [represent / on the other hand / by DVD-ROM, DVD-RW, and the DVD-RAM disk] The case of the disk of structure which pastes together two thin board substrates (it is 0.6 mm of board thickness in the case of DVD), and produces a disk, and in order to raise the storage capacity proposed these days, In the disk used for the system which made thin board thickness by the side of optical beam incidence of a substrate in order to suppress the aberration by the thickness of the substrate to penetrate, using the object lens of high NA, it is possible to form a reflection film and a recording layer in turn contrary to the manufacturing method of the conventional disk.

[0080] When making the mask layer of this invention form in such a disk, after forming a reflection film and a recording layer on an irregular optical disk substrate, it is possible to make a mask layer form with a spin coat method. In such a case, since unevenness of a disk is maintained in a reflection film or a recording layer, even if it applies a mask layer with a spin coat method, the unevenness for reading optically is not buried.

[0081] Therefore, in the case of such a disk producing method, a spin coat method also becomes suitable as a formation method of a mask layer. In this case, only an electron-donating coloring compound and an electronic receptiveness color developer may be melted in a solvent at a mask layer, membranes may be formed, various additive agents may be added, and the adhesives (for example, ultraviolet curing resin) for lamination may be added.

[0082] The example shown below in a <example> explains this invention concretely.

[0083] <Example 1> To a clear glass board, as an electron-donating coloring compound first 2-(2-chloroanilino)-6-ethylamino 7-methylfluoran, 4,4'-screw hydroxyphenyl ethane (BHPE) was used as an electronic receptiveness color developer, vapor codeposition (10^{-5} mbar, resistance heating) of these was carried out in the vacuum chamber, and the mask layer was formed by 800-nm thickness..

[0084] When the transmission spectrum of the mask layer was measured, as shown in drawing 7, it is absorption maximum wavelength $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$ and 554 nm, and there was sufficient absorption for the wavelength area of blue laser. Convergent radiotherapy of the laser beam was carried out using the optical apparatus which uses a 405-nm semiconductor laser for this as shown in drawing 6, and nonlinear light transmission change and reversible change were measured. It is checked that the mask layer which causes nonlinear light transmission change using this optical apparatus has the super resolution effect also when it is actually used as a mask layer of an optical disc. As shown in drawing 8, nonlinear light transmission change and reversible change were checked.

[0085] <Example 2> Similarly Y-338 to 3,6-dimethoxyfluoran as an electron-donating coloring compound also about spiro-7-[[2,3-KUROMENO [C] pyrazole 4(H)-1'-lid run}] ethylamino 1-phenyl-3,6-dimethyl- 3'-one. Nonlinear light transmission change and reversible change were checked.

[0086]

[Effect of the Invention] That it should correspond to a next-generation blue-purple color semiconductor laser and blue laser in order to come according to this invention, as explained above, It has absorption on the level of 400 nm, and it becomes possible to provide the optical recording medium which has a mask layer using the thermochromic material in which the light transmittance in the wavelength of the light with which it irradiated comprises two ingredients, the electron-donating coloring compound and electronic receptiveness color developer which

change with temperature reversibly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view of an example of the only for [playback with a mask layer] type optical disc in the case of detecting the light which a laser beam enters into an optical disc and is reflected from a disk.

[Drawing 2] It is a sectional view of an example of the optical disc in which the record reproduction with a mask layer in the case of detecting the light which a laser beam enters into an optical disc and is reflected from a disk is possible.

[Drawing 3] It is the graph which showed an example of the relation between the temperature of a mask layer, and the transmissivity of light using thermochromic material as a mask layer.

[Drawing 4] It is a figure showing typically the example of the light intensity distribution of the light which entered into the mask layer, and the light intensity distribution of the light which penetrates a mask layer.

[Drawing 5] It is a figure showing the range of the light which penetrates a mask layer among the light spot on an optical disc, and the light which is not penetrated.

[Drawing 6] It is a typical schematic diagram of the optical response measuring beam study device used in order to investigate the effect of this invention.

[Drawing 7] It is a graph which shows the spectral characteristic of the mask layer of the optical recording medium of this invention.

[Drawing 8] It is a graph which shows the result of having measured the input light and the transmitted light to the mask layer of the optical recording medium of this invention.

[Description of Notations]

1 Optical recording medium (only for [playback] type optical disc)

2 and 12 Transparent substrate (light transmittance state board)

4 Mask layer

6 Reflection film

6A and 6C Dielectric film

6B Phase change material film

6D Reflection film (aluminum reflection film)

6E Recording layer

8 Protection film layer

11 Optical recording medium (recordable type optical disc)

L Laser beam

[Translation done.]

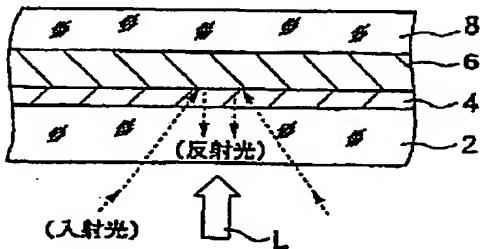
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

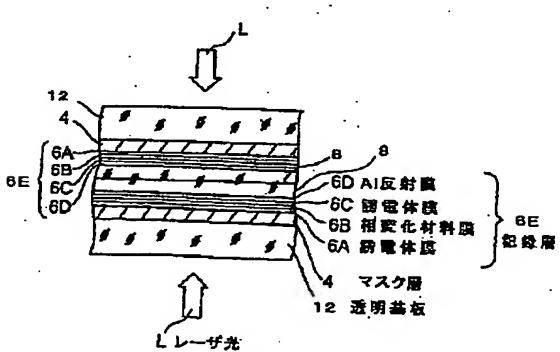
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

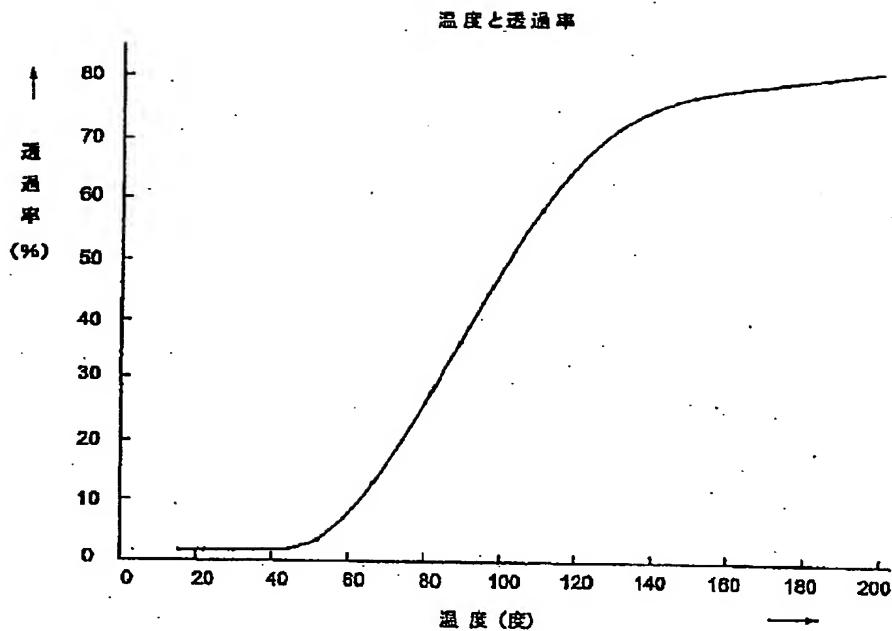
[Drawing 1] 再生専用型光ディスク (ROM ディスク)



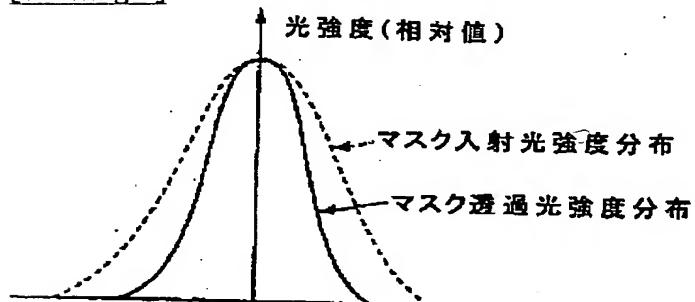
[Drawing 2]



[Drawing 3]

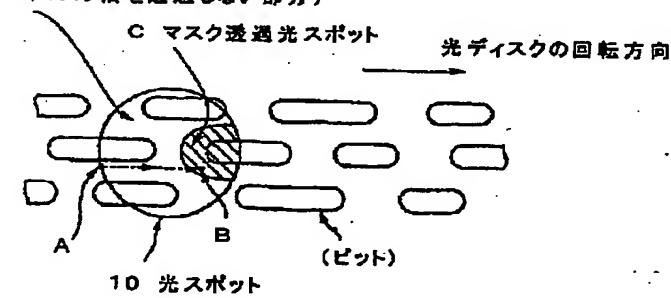


[Drawing 4]

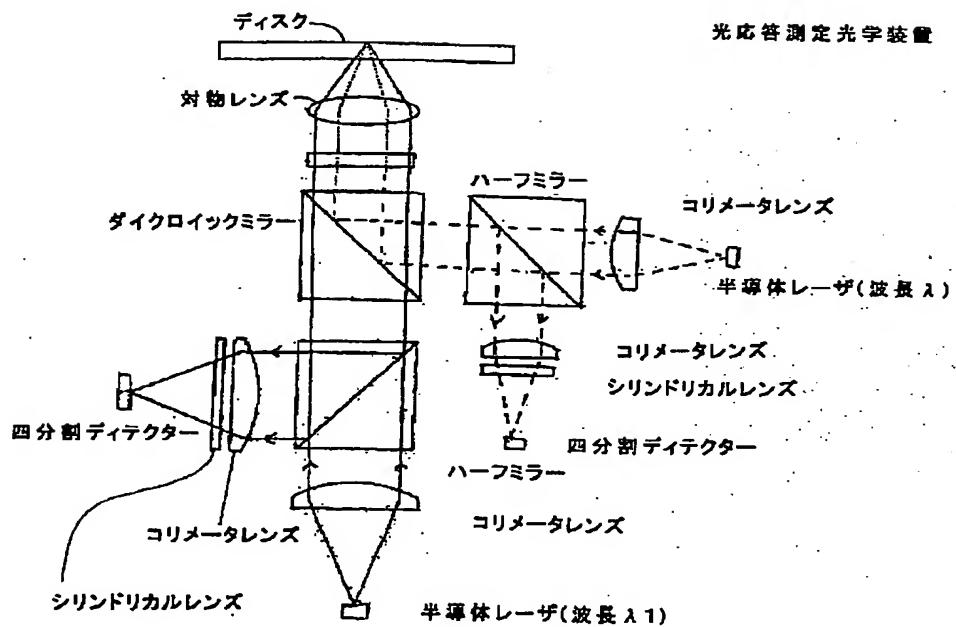


[Drawing 5]

D(マスク層を透過しない部分)

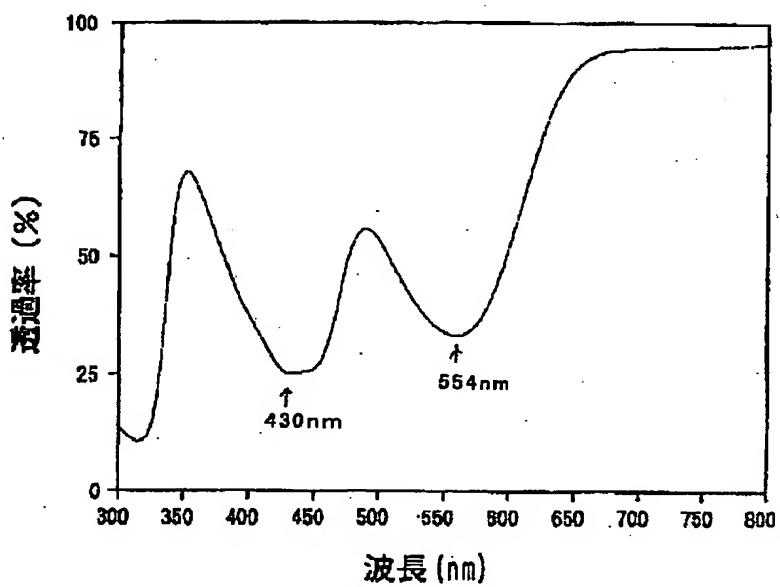


[Drawing 6]

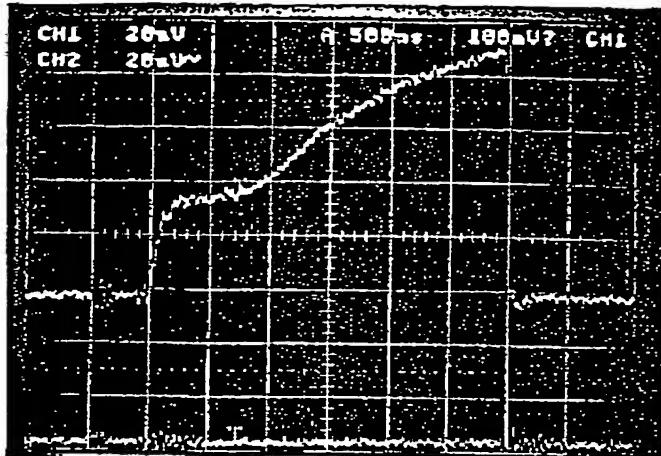


[Drawing 7]

分光スペクトル



[Drawing 8]



CH1:透過光

CH2:入力光

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-56573

(P2002-56573A)

(43)公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51)Int.Cl.
G 11 B 7/24
B 41 M 5/26
// C 09 B 11/02
11/26
11/28

識別記号
5 3 8

F I
G 11 B 7/24
C 09 B 11/02
11/26
11/28

テマコード(参考)
5 3 8 A 2 H 1 1
4 H 0 5 6
B 5 D 0 2 9
H
D

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-245365(P2000-245365)

(22)出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(71)出願人 000004329

日本ピクター株式会社
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(71)出願人 000179904

山本化成株式会社
大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

(72)発明者 辻田 公二

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内

(74)代理人 100093067

弁理士 二瓶 正敬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

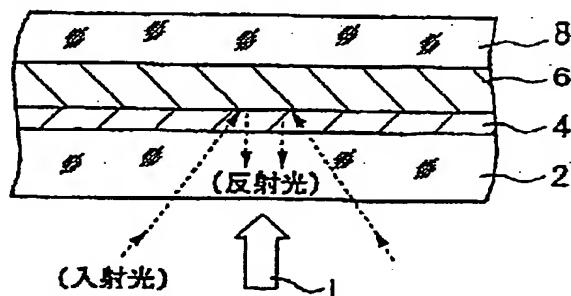
(57)【要約】

【課題】 次世代の青紫色半導体レーザや青色レーザに対応すべく、400nm台に吸収を有し、照射した光の波長における光透過率が温度によって可逆的に変化する電子供与性呈色化合物と電子受容性顕色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体を提供する。

【解決手段】 マスク層4に青紫色半導体レーザの波長領域に吸収を持つ電子供与性呈色化合物を用いたことで、青紫色半導体レーザを用いた次世代光ディスクの更なる高密度化を可能にする。

再生専用型光ディスク

(ROMディスク)

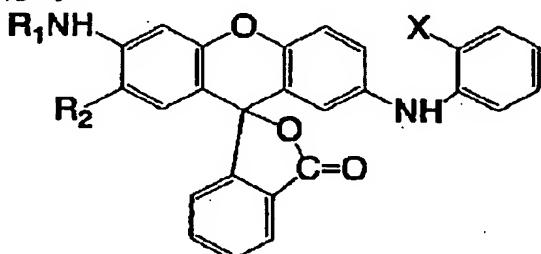


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光読み出し可能な微小ピット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(1)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化1】

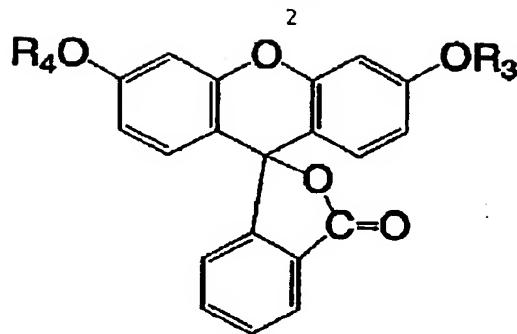


(1)

(式中、R₁はアルキル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又はメチル基を示し、Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。)

【請求項2】 光読み出し可能な微小ピット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(2)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化2】



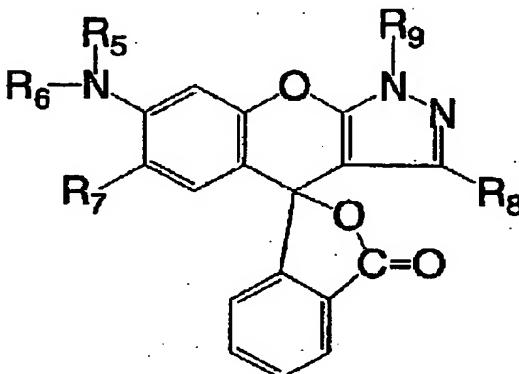
10

(2)

(式中、R₃、R₄は各々独立にアルキル基、又はシクロアルキル基を示す。)

【請求項3】 光読み出し可能な微小ピット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(3)で表されるクロメノビラゾール化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化3】



40

(3)

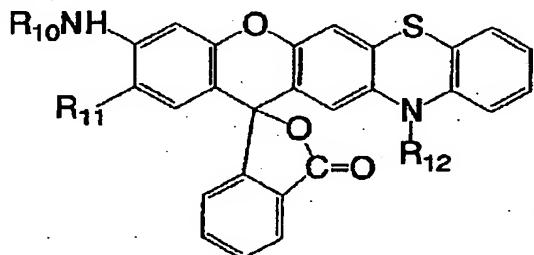
(式中、R₁、R₆は各々独立に水素原子、アルキル基、又はシクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、置換もしくは非置換のベンジル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、又、R₁とR₆は、連結して結合する窒素原子と共に複素環を形成してもよい。R₂は水素原子又はアルキル基を示し、R₃は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を示し、R₄は水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のベンジ

50

ル基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示す。)

【請求項4】 光読み出し可能な微小ビット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(4)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化4】

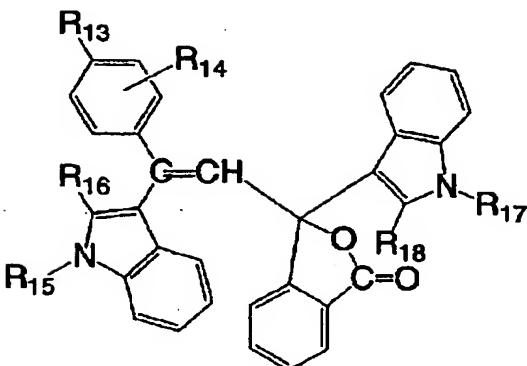


(4)

(式中、R₁₀はアルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、R₁₁は水素原子又はアルキル基を示し、R₁₂は水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。)

【請求項5】 光読み出し可能な微小ビット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(5)で表されるフタリド化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化5】



(5)

(R₁₃、R₁₄は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルメルカブト基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示し、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈は各々独立にアルキル基、又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高密度記録及び／又は再生する光記録媒体に関し、特に、温度変化などによって光透過率が変化する光透過率可変媒体を用いて照射レーザ光の実効スポット系を小さくして情報を高密度記録及び／又は再生する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】光記録媒体としては、CD、CD-ROM、DVDなどが実用化されているが、記録密度をさらに高くして、1枚のディスクに大容量のデータを記録することが望まれている。かかる要望に応じて高密度に情報を光学的に記録再生する方法として、以下のようないつもの方法①～⑤が提案されている。①レーザ波長を短くする。②光ディスクに集光する対物レンズのNA(開口数)を大きくする。③情報を記録する層を多層にする。④波長を変えて多重に記録する。⑤マスク層を形成し、実質的に光スポット径を小さくする。なお、本願でいう「記録再生」とは、記録すること、再生すること、記録しながら再生することのそれぞれを意味するものとする。

【0003】光ディスクは記録時のレーザ光パワーを制御することによって、光スポット径よりも小さな記録マークを形成することが可能であるため記録時の密度向上には原理上限界はない。しかし、レーザ光を対物レンズで絞った時の光スポット径は、ある一定値以下には絞れないという限界値があり、光ディスクの高密度化はいかに再生レーザスポットを小さくするかに依存する。再生限界の記録マークの繰り返し波長(記録波長)は入/2NAで与えられる。ここで、入は光の波長、NAは対物レンズの開口数である。より短い記録波長の記録マークを識別して再生するためには、波長入の短い光で再生す

るか、または、開口数NAが大きな対物レンズを用いればよいことがわかる。

【0004】しかしながら、再生に用いる半導体レーザの短波長化は技術的に困難が多く、また、開口数NAの大きな対物レンズを光ディスク装置に組み込むことも容易ではない。そこで、光の照射による温度上昇により、温度が高くなると吸光度が減少して光透過率が高くなり、また、レーザ光が通過して冷却されることで再び吸光度が増加して光透過率が低くなる物質（以下、光透過率可変媒体という）を光ディスク内に層状に設けることで、光ディスクに高密度に情報を記録または高密度に記録された情報を再生するディスク超解像と言われる方法が従来より知られている。情報記録再生に使用されるレーザ光の光強度分布は、図4に示すように通常ガウス分布を示し、温度分布もほぼこれに近い分布となる。

【0005】このようなレーザ光を対物レンズを介して光透過率可変媒体上に照射すると、図5に示すように照射スポット10内の温度が上昇した部分Cのみが光透過性となり、光スポット内の他の部分Dはマスクする、いわゆるディスク超解像効果が起こる。このとき、上記部分Cを透過するレーザ光の実効スポットの径は、照射レーザ光の照射スポット10の径に比べて小さくなる。このようにディスク超解像効果を起こす光透過率可変媒体を光ディスク上に層状に設ける（以下、この光透過率可変媒体層をマスク層という）ことで、照射するレーザ光のスポット内の光透過率の高い部分のみの光を通過させ、照射スポット内の光透過率の低い部分の光をマスクすることになるので、隣接トラック間のクロストーク及び隣接ピット間の符号間干渉を防止することができる。

【0006】上記①～⑤は、それぞれ高密度化を目指して研究開発されている。本発明は、⑤のマスク層を形成し実質的に光スポット径を小さくする光ディスクとしての光記録媒体に関する。このようなマスク層を形成し実質的にスポット径を小さくする光ディスクに関する従来の技術としては、以下のような文献がある。

【0007】特開平5-12673号公報

特開平5-12715号公報

特開平5-28498号公報

特開平5-28535号公報

特開平5-73961号公報

特開平8-315419号公報

【0008】マスク層を積層した光ディスクとしては、例えば図1のようになっている。図1はマスク層付き再生専用型光ディスクの例であり、図2は記録が可能な光ディスクの例である。なお、図1、図2に示した光ディスクについては後述するので、ここでの説明は省略する。マスク層は、光が照射しないときあるいは弱いときは、透過率が小さい。光強度が強くなるとマスク層は、光学的あるいは光を吸収して温度が上がることにより熱的に変化して、図3に示すように光の透過率が上がり、

図5に示すようにマスク層を透過したスポット径が実質的に小さくなる。図5において、Cはマスク層を透過する部分である。これにより、小さなピットを記録再生することが可能となる。

【0009】上記のマスク層としては、光記録再生のレーザ光の照射に対して、光透過率の変化・復元が迅速であることが要求される。すなわち、回転する光ディスクに対して照射レーザ光の通過中に光透過率が高くなり、照射レーザ光が再度通過する前に光透過率が復元することが必要である。このような条件を満足する光透過率可変媒体として、例えば、特開平7-182693号公報、特開平8-306074号公報、特開平11-180043号公報、特開平11-185296号公報、特開平11-185297号公報や特開平11-185298号公報に提案されるように、電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料がある。

【0010】上記の2成分系サーモクロミック材料は、電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤との間の電子のやり取りで、発色・消色・変色する性質を有する。なかでも、電子供与性呈色化合物としてフルオラン系化合物又はフタリド系化合物、及び、電子受容性顔色剤としてビスフェノール系顔色剤を組み合わせたマスク層を有する光記録媒体は、良好なディスク超解像を示すことが確認されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】光記録の高密度化技術の中でも半導体レーザ（LD）の進歩は著しく、CDに使用されている発光波長が780～830nmのLDから、DVDに使用されている発光波長が635～650nmのLDに主役が移りつつある。さらに最近発光波長が400nm近辺にあるInGaN系青紫色半導体レーザや、430nm近辺のSHGレーザが開発、実用化され始め、レーザの短波長化による高密度光記録はいっそろ進歩しつつある。

【0012】こうした背景の中、上記電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体の先行特許の中で開示されている実施例では、波長が630～690nmの赤色レーザに対応した材料であった。

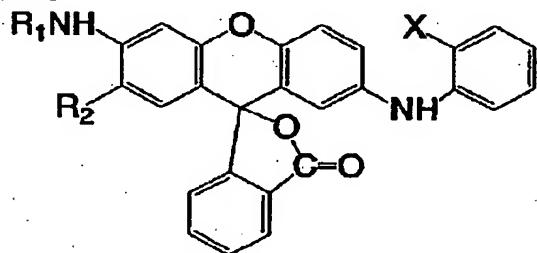
【0013】しかしながらDVDの次の世代の高密度光記録媒体に採用されるであろう発光波長400nm台の青紫色半導体レーザや青色レーザに対しては未対応であった。本発明は、上記課題に着目してなされたものであり、来るべく次世代の青紫色半導体レーザや青色レーザに対応すべく、400nm台に吸収を有し、照射した光の波長における光透過率が温度によって可逆的に変化する電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための手段として、本発明は、光読み出し可能な微小ピット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、マスク層を通して情報を記録再生し、このマスク層の光透過率変化を利用してマスク層を透過する光スポット径がマスク層に入射する光スポット径よりも実質的に縮小する様にした光記録媒体において、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分とし、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(1)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0015】

【化6】



(1)

【0016】(式中、R₁はアルキル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又はメチル基を示し、Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。)

【0017】R₁がアルキル基である場合は炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0018】Xがハロゲン原子である場合は塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。ここで一般式(1)で表される電子供与性化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0019】2-アニリノ-6-エチルアミノフルオラン

2-アニリノ-6-イソブロビルアミノフルオラン

2-アニリノ-6-n-ブチルアミノフルオラン

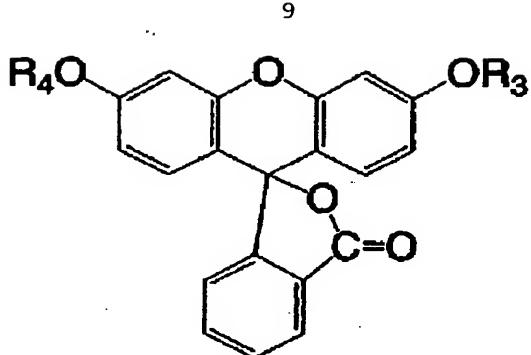
2-アニリノ-6-イソアミルアミノフルオラン

2-アニリノ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン
 2-アニリノ-6-n-オクチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-メチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-ブロビルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-sec-ブチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-イソヘブチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-シクロヘキシルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-エチルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-n-ブチルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-n-オクチルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-ブロビルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-ペンチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-シクロヘキシルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-テトラヒドロフルフリルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-オクチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-n-ブチルアミノ-7-メチルフルオラン

【0020】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(2)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0021】

【化7】



(2)

【0022】(式中、R₃、R₄は各々独立にアルキル基又はシクロアルキル基を示す。)

R₃、R₄がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0023】R₃、R₄がシクロアルキル基である場合は炭素数5～6のものが好ましい。例としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

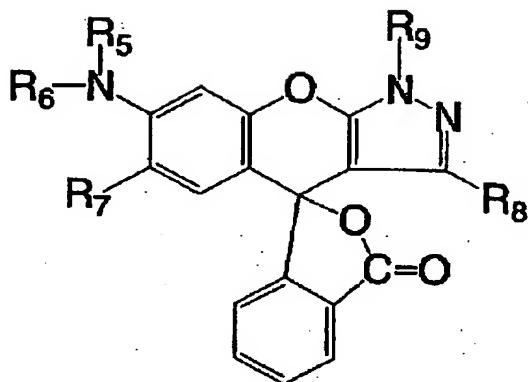
【0024】ここで一般式(2)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0025】一般式(2)の具体例

3,6-ジメトキシフルオラン
3,6-ジエトキシフルオラン
3,6-ジ-n-プロポキシフルオラン
3,6-ジイソプロポキシフルオラン
3,6-ジ-n-ブトキシフルオラン
3,6-ジイソブトキシフルオラン
3,6-ジ-n-ベンチルフルオラン
3,6-ジイソベンチルオキシフルオラン
3,6-ジ-n-ヘキシルフルオラン
3,6-ジシクロヘキシルオキシフルオラン
3,6-ジ-n-ヘプチルオキシフルオラン
3,6-ジイソヘプチルオキシフルオラン
3,6-ジ-n-オクチルオキシフルオラン
3,6-ジ-(2-エチルヘキシルオキシ)フルオラン

【0026】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(3)で表されるクロメノビラゾール化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0027】
【化8】



(3)

【0028】(式中、R₅、R₆は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、置換もしくは非置換のベンジル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、又、R₅とR₆は、連結して結合する窒素原子と共に複素環を形成してもよい。R₇は水素原子又はアルキル基を示し、R₈は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を示し、R₉は水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のベンジル基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示す。)

【0029】R₅、R₆がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0030】R₅、R₆がシクロアルキル基である場合は、それぞれ炭素数5～6のものが好ましい。例としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

40 【0031】R₅がアルキル基である場合は炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0032】R₅がアルキル基である場合は炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0033】R₅がハロゲン原子である場合は塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

50 【0034】R₅がアルキル基である場合は炭素数1～

8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0035】R₁がハロゲン原子である場合は塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0036】ここで一般式(3)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0037】一般式(3)の具体例

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-3-クロロ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-1-フェニル-3,6-ジメチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メチルフェニル)-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-クロロフェニル)-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メトキシフェニル)-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-ベンジル-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-n-ブロボキシアミノ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-n-ブチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-イソベンチルアミノ-3-クロロ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-シクロヘキシリ

アミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メチルフェニル)-7-シクロヘキシリアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-クロロフェニル)-7-n-オクチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メトキシフェニル)-7-テトラヒドロフルフリルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-ベンジル-7-[2-メトキシエチルアミノ]-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-アニリノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-ジエチルアミノ-3-メチル-3'-オン

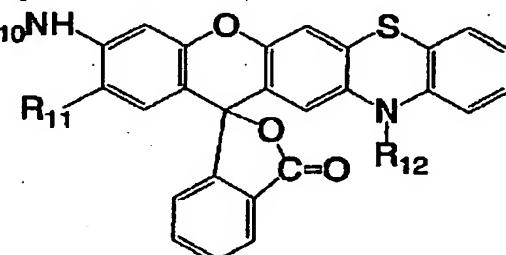
スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-ジ-n-ブチルアミノ-1-フェニル-3,6-ジメチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-ビロリジノ-3,6-ジメチル-3'-オン

【0038】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(4)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0039】

【化9】



(4)

【0040】(式中、R₁₀はアルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、R₁₁は水素原子又はアルキル基を示し、R₁₂は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す。)

【0041】R₁₀がアルキル基である場合は炭素数1~

8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0042】R₁₀がアルコキシアルキル基である場合は総炭素数2~6のものが好ましい。例としてメトキシエチル基、メトキシブロピル基、メトキシブチル基、エトキシエチル基、エトキシブロピル基、エトキシブチル基、n-ブロボキシエチル基、イソブロボキシエチル基、n-ブロボキシブロピル基などが挙げられる。

【0043】R₁₁がアルキル基である場合は炭素数1~4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0044】R₁₁がアシリル基である場合はアセチル基、ブロビオニル基、ブチリル基、イソブチル基、バレオイル基、イソバレオイル基、カブロイル基、エナンチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

【0045】ここで一般式(4)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0046】一般式(4)の具体例

10-エチルアミノ-2-メチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-2-n-ブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-2-イソベンチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-n-ブチルアミノ-2-n-オクチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-n-ブチルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-n-ブチルアミノ-2-ベンゾイルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-n-ブチルアミノ-2-ブロビオニルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-イソベンチルアミノ-2-メチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-イソベンチルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-シクロヘキシルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-シクロヘキシルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

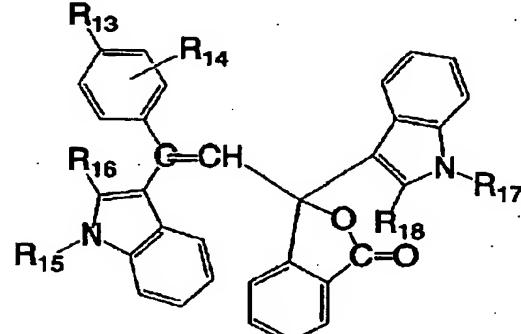
10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-n-ブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-イソベンチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-ベンゾイルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-11-メチル-2-メチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-11-メチル-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-11-メチル-2-n-ブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-11-メチル-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-エチルアミノ-11-メチル-2-ブロビオニルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-[2-メトキシエチルアミノ]-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン
10-[2-エトキシエチルアミノ]-11-メチル-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

【0047】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(5)で表されるフタリド化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0048】
【化10】

40



(5)

【0049】ここで一般式(5)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

50 【0050】(R₁₃、R₁₄は各々独立に水素原子、アル

キル基、アルコキシ基、アルキルメルカブト基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示し、R₁₃、R₁₆、R₁₇、R₁₈は各々独立にアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。)

【0051】R₁₃、R₁₄がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0052】R₁₃、R₁₄がアルコキシ基である場合は、それぞれ炭素数1～4のものが好ましい。例としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基が挙げられる。

【0053】R₁₃、R₁₄がアルキルメルカブト基である場合は、それぞれ炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチルチオ基、エチルチオ基、n-ブロルチオ基、イソブロルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基が挙げられる。

【0054】R₁₃、R₁₄がハロゲン原子である場合は、それぞれ塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0055】R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0056】一般式(5)の具体例

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-フェニルエチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-クロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジメチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジクロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルチオフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-1-フェニルエチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-クロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジメチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-n-ベンチルインドール-3-イル)フタリド

20 3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジクロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-フェノールインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルチオフェニル)エチレン-2-イル]-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

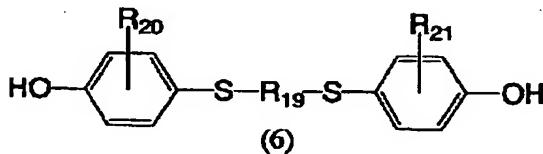
3-[1-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルチオフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

【0057】さらに、上記の電子供与性呈色化合物と組み合わせてマスク層を形成する電子受容性顕色剤としては、特に制限はないが下記一般式(6)で表されるビスフェノール系化合物のうち、少なくとも1種を含有することが好適である。

【0058】

【化11】



【0059】(式中、R₁₉はエーテル結合を1～5個含有するアルキレン基を示し、R₂₀、R₂₁は各々独立に水素原子、水酸基、アルキル基又はハロゲン原子を示

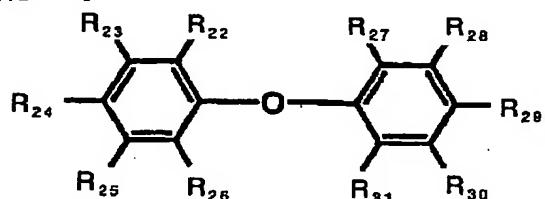
す。)

【0060】R₁₉は炭素数1～4のアルキレン基が好ましい。R₂₀、R₂₁がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～4が好ましい。R₂₀、R₂₁がハロゲン原子である場合は、それぞれ塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0061】さらに、上記の電子供与性顔色化合物と組み合わせてマスク層を形成する電子受容性顔色剤としては、下記一般式(7)～(10)で表される化合物が好適である。

【0062】

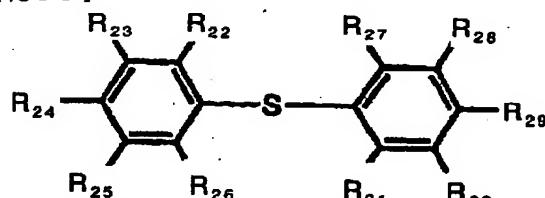
【化12】



一般式(7)

【0063】

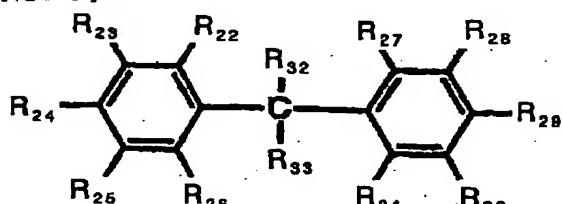
【化13】



一般式(8)

【0064】

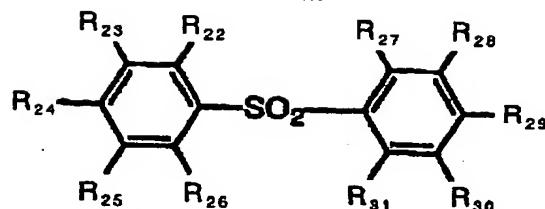
【化14】



一般式(9)

【0065】

【化15】



一般式(10)

10 【0066】(各式中、R₂₂～R₃₁は水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基を示す。ただし、R₂₂～R₃₁の少なくとも1つは水酸基である。R₃₂、R₃₃は水素原子、アルキル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

【0067】ここで、一般式(7)～(10)で表される電子受容性顔色剤の具体例としては、下記の化合物があげられる。

【0068】<一般式(7)の具体例>

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

20 4-ヒドロキシジフェニルエーテル

2, 4, 3'-トリヒドロキシ-6-メチルジフェニルエーテル

3, 4-ジヒドロキシ-5-メチルジフェニルエーテル

2, 4-ジヒドロキシ-2', 6-ジメチルジフェニルエーテル

2, 4-ジヒドロキシ-3', 6-ジメチルジフェニルエーテル

2, 4-ジヒドロキシ-4', 6-ジメチルジフェニルエーテル

30 【0069】<一般式(8)の具体例>

ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)サルファイド

ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)サルファイド

2, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルサルファイド

ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)サルファイド

40 【0070】<一般式(9)の具体例>

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

ビス(4-ジヒドロキシフェニル)メタン

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルベンタン

【0071】<一般式(10)の具体例>

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン
ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン

3, 4', 5-トリヒドロキシジフェニルスルホン

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン

2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン

ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン

2, 5-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン

2, 4-ジヒドロキシ-2', 4'-ジメチルジフェニルスルホン

【0072】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して電子受容性顔色剤と電子供与性顔色化合物とを主成分として構成されたサーモクロミック材料よりなるマスク層を有する本発明の光記録媒体の好ましい実施の形態について説明する。すなわち、本発明の光記録媒体の形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、ディスク、カード、テープなど様々な形態のものが使用され、また、その機能も、再生専用型、追記型、あるいは、書き換え型などどのようなものであってもよい。

【0073】一例として、光記録媒体として広く普及している光ディスクの構造を図1及び図2に示した。図1は再生専用型光ディスク(ROMディスク)1を示し、図2は記録可能型光ディスク(RAMディスク)11を示すものである。図1において、再生専用型光ディスク1は、光読み出し可能なピット(図示省略)が形成された光透過性基板2と、前述したマスク効果によりこの基板2の下方から照射されるレーザ光の実効スポット径を小さくする、マスク層4と、例えばアルミニウムなどからなる反射膜6と、UV硬化樹脂などからなる保護膜層8とがこの順に積層された層構成となっている。

【0074】一方、図2において、記録可能型光ディスク11は、図示省略の凹状のグループと凸状のランドが交互に同心円状もしくはスパイラル状に形成された光透過性基板12と、上記と同様のマスク層4と、光記録再生可能な物質よりなり、誘電体膜6A、相変化材料膜6B、誘電体膜6C、A1反射膜6Dを積層した記録層6Eと、上記と同様の保護膜層8とがこの順に積層されて構成されているとともに、この構成で保護膜層側を上下で接着剤により貼りあわせた両面型となっている。勿論、片面側だけの構成であってもよい。なお、図1、図2に示した光ディスク1、11は、いずれも反射型の光ディスクの半径方向の部分断面図である。また、反射膜6、6Dを備えていない光透過型であってもよく、さら

に、断熱層やエンハンス層、あるいは、誘電体層が設けられていてもよい。

【0075】光透過性基板2、12としては、ガラス、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィンやポリメチルメタクリレートなどの熱可塑性樹脂、又はエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、又は、光硬化性樹脂などの光透過性高分子材料などを使用することができる。

【0076】マスク層4は前述した、電子供与性顔色化合物と電子受容性顔色剤とを構成成分とするサーモクロミック材料よりなる。このサーモクロミック材料の混合比率(重量比率)は、例えば、電子供与性顔色化合物:電子受容性顔色剤=1:0.5~1:50の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは、1:1~1:5である。また、マスク層4の膜厚は、50~5000nmの範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは、200~2000nmである。

【0077】上記マスク層4は、基板上に、スピンドル法、ディッピング法、噴霧法、真空蒸着法などを用いて形成することができる。なかでも、凹凸のある光ディスク基板上に均一な膜厚のマスク層4を形成することを勘案すると、形成方法としては、特に、膜厚制御性に優れた真空蒸着法が好適である。

【0078】反射膜6、6Dは、アルミニウム、銀、金、クロム、ニッケルなどの金属及び合金を、真空蒸着法、スパッタリング法などにより成膜することにより形成することができる。

【0079】また一方、DVD-ROM、DVD-RW、DVD-RAMディスクに代表されるような、薄板基板2枚(DVDの場合は板厚0.6mm)を貼り合わせてディスクを作製するような構造のディスクの場合や、最近提案されている記録容量を高めるために、高NAの対物レンズを用い、かつ透過する基板の厚さによる収差を抑えるため基板の光ビーム入射側の板厚を薄くしたシステムに使われるディスクにおいては、従来のディスクの作製方法とは逆の順番に反射膜や記録層を成膜することが可能である。

【0080】このようなディスクに本発明のマスク層を形成させる場合、凹凸のある光ディスク基板上に反射膜や記録層を成膜した後、マスク層をスピンドル法で形成させることができ。このような場合は、反射膜や記録層においてディスクの凹凸は維持されるため、マスク層をスピンドル法で塗布しても光学的に読み出すための凹凸が埋もれてしまうことはない。

【0081】したがって、このようなディスク作製法の場合は、マスク層の形成方法としてスピンドル法も好適になる。この場合、マスク層には電子供与性顔色化合物と電子受容性顔色剤のみを溶剤に溶かして成膜してもよいし、各種添加剤を添加してもよいし、貼り合わせのための接着剤(例えば紫外線硬化樹脂)を添加してもよい。

【0082】<実施例>以下に示す実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0083】<実施例1>まず透明ガラス基板に、電子供与性呈色化合物として2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオランと、電子受容性顔色剤として4, 4'-ビスヒドロキシフェニルエタン(BHPE)を使用し、これらを真空槽中で共蒸着(10^{-3} b.a.r.、抵抗加熱)させてマスク層を800nmの膜厚で形成した。

【0084】マスク層の透過スペクトルを測定すると、図7に示すように極大吸収波長 $\lambda_{max} = 430\text{ nm}$ と 554 nm であり、青色レーザの波長領域に十分な吸収があった。これに 405 nm の半導体レーザを使用した、図6に示したような光学装置を用いてレーザ光を集光照射して、非線形光透過変化と可逆的変化を測定した。この光学装置を用いて非線形光透過変化を起こすマスク層は、実際に光ディスクのマスク層として使用した場合にも超解像効果があることは、確認されている。図8に示したように非線形光透過変化と可逆的変化を確認した。

【0085】<実施例2>同様に電子供与性呈色化合物として3,6-ジメトキシフルオランにY-338をスピロ{クロメノ[2,3-C]ビラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-1-フェニル-3,6-ジメチル-3'オンについても非線形光透過変化と可逆的変化を確認した。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、来るべく次世代の青紫色半導体レーザや青色レーザに対応すべく、 400 nm 台に吸収を有し、照射した光の波長における光透過率が温度によって可逆的に変化する電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体を提供することが可能となる。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】光ディスクにレーザ光が入射し、ディスクから反射する光を検出する場合のマスク層付き再生専用型光ディスクの一例の断面図である。

【図2】光ディスクにレーザ光が入射し、ディスクから反射する光を検出する場合のマスク層付き記録再生可能な光ディスクの一例の断面図である。

【図3】マスク層としてサーモクロミック材料を用い、マスク層の温度と光の透過率との関係の一例を示したグラフである。

【図4】マスク層に入射した光の光強度分布と、マスク層を透過する光の光強度分布の例を模式的に示した図である。

【図5】光ディスク上の光スポットのうち、マスク層を透過する光と透過しない光の範囲を示す図である。

【図6】本発明の効果を調べるために用いた光応答測定光学装置の模式的概略図である。

【図7】本発明の光記録媒体のマスク層の分光特性を示すグラフである。

【図8】本発明の光記録媒体のマスク層への入力光と、その透過光とを測定した結果を示すグラフである。

【符号の説明】

1 光記録媒体(再生専用型光ディスク)

2、12 透明基板(光透過性基板)

4 マスク層

6 反射膜

6A、6C 誘電体膜

6B 相変化材料膜

6D 反射膜(A1反射膜)

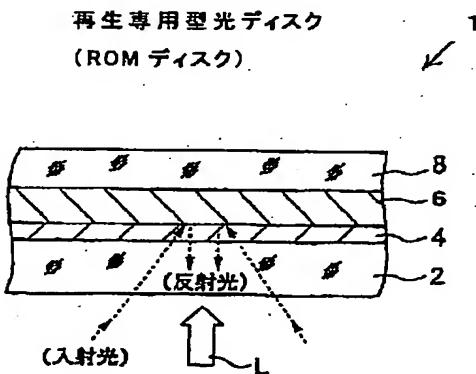
6E 記録層

8 保護膜層

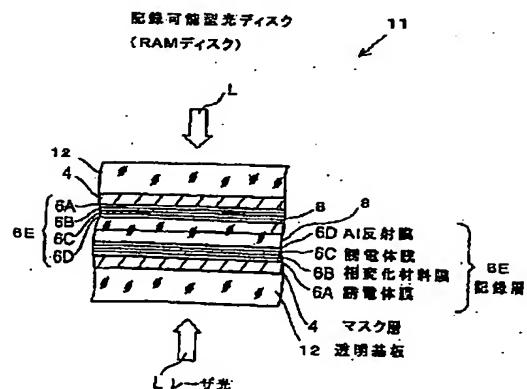
11 光記録媒体(記録可能型光ディスク)

L レーザ光

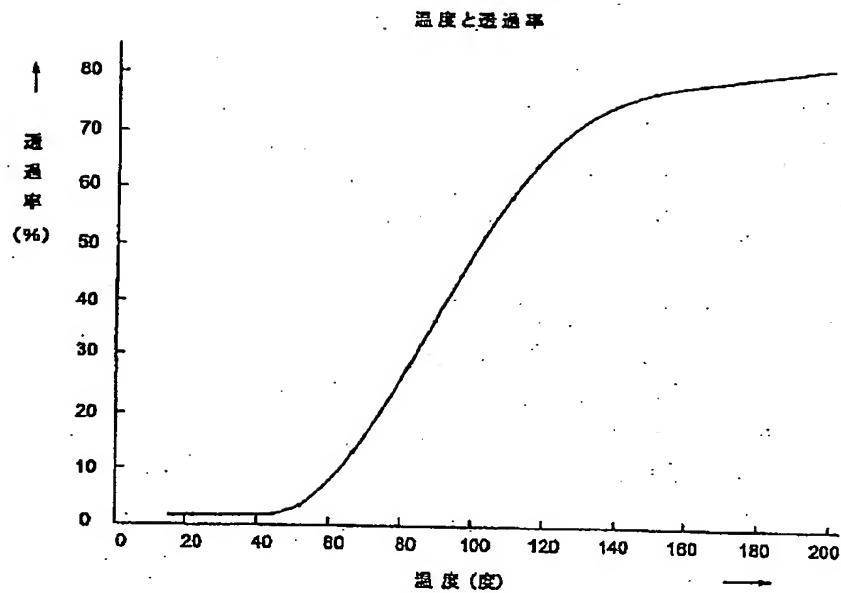
【図1】



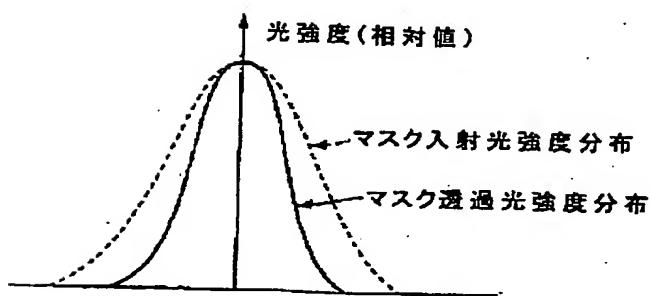
【図2】



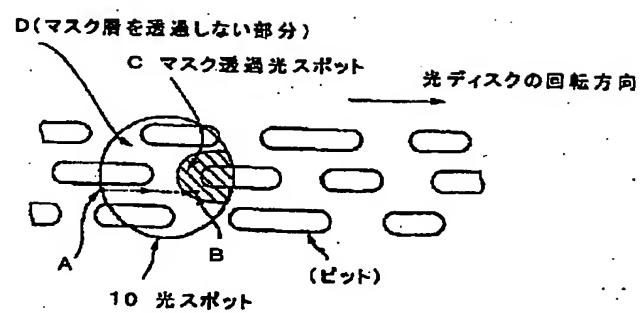
【図3】



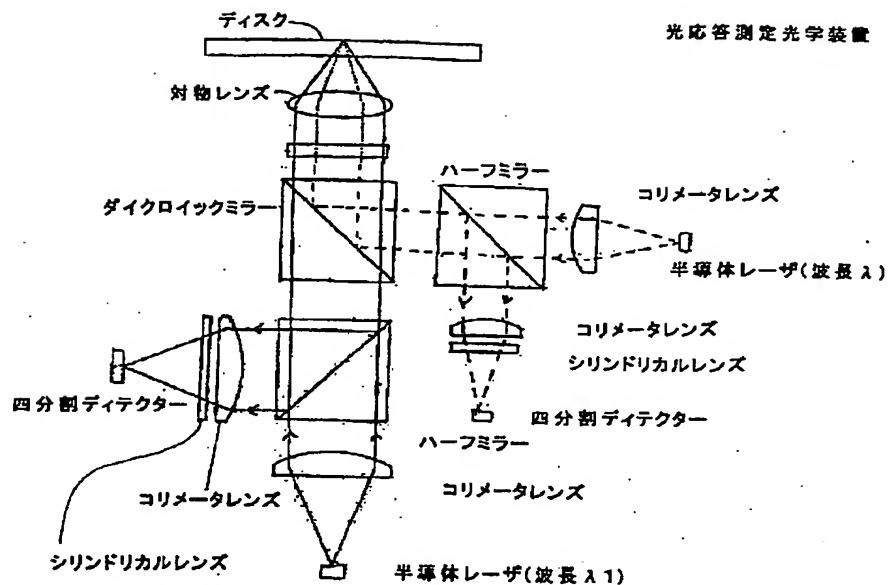
【図4】



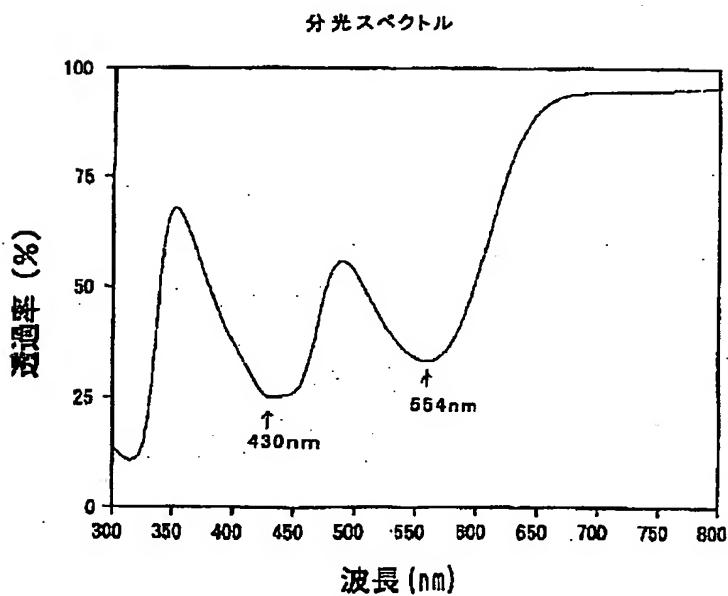
【図5】



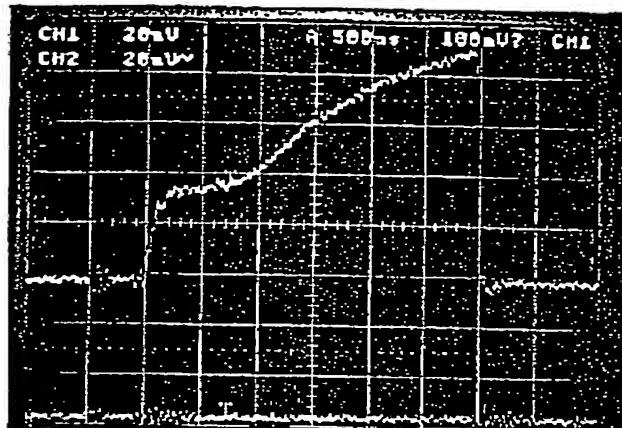
【図6】



【図7】



【図8】



CH1:透過光

CH2:入力光

フロントページの続き

(51)Int.CI.⁷
C 0 9 B 11/28
67/20

識別記号

F I
C 0 9 B 11/28
67/20
B 4 1 M 5/26

テーマコード(参考)
K
F
Y

(72)発明者 上野 一郎
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番
地 日本ピクター株式会社内
(72)発明者 畠山 大
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番
地 日本ピクター株式会社内
(72)発明者 澤野 文二
大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地 山本
化成株式会社内

(72)発明者 熊谷 洋二郎
大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地 山本
化成株式会社内
F ターム(参考) 2H111 EA03 EA23 FA02 FB42 FB58
4H056 BA01 BA02 BB05 BB14 BC01
BC03 BC05 BD06 BF02E
BF26F BF28E
5D029 HA07 MA02 MA04 MA39